

⑫ 公開特許公報 (A)

平4-42519

⑬ Int. Cl. 5

H 01 G 9/04
C 25 D 11/16
H 01 G 9/04

識別記号

3 3 7
3 0 2
3 0 1

庁内整理番号

7924-5E
7179-4K
7924-5E

⑭ 公開 平成4年(1992)2月13日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 アルミニウム電解コンデンサの電極およびその製造方法

⑯ 特 願 平2-151171

⑰ 出 願 平2(1990)6月8日

⑱ 発 明 者 南 努 大阪府大阪狭山市大野台2-7-1
⑱ 発 明 者 峠 登 奈良県大和郡山市小泉町547-12
⑱ 発 明 者 目 泰 将 志 大阪府大阪市中央区久太郎町3丁目6番8号 東洋アルミニウム株式会社内
⑱ 発 明 者 清 水 遵 大阪府大阪市中央区久太郎町3丁目6番8号 東洋アルミニウム株式会社内
⑲ 出 願 人 東洋アルミニウム株式会社 大阪府大阪市中央区久太郎町3丁目6番8号
⑳ 代 理 人 弁理士 三枝 英二 外2名

明 細 書

発明の詳細な説明

発明の名称 アルミニウム電解コンデンサの電極
およびその製造方法

産業上の利用分野

本発明は、アルミニウム電解コンデンサの電極
およびその製造方法に関する。

特許請求の範囲

従来技術とその問題点

① エッチングしたアルミニウム箔の表面に
 TiO_2 および Ta_2O_5 から選ばれた少なくとも一種の酸化物からなる耐電圧性に優れた高誘電酸化皮膜が陽極酸化皮膜 (Al_2O_3 層) を介して設けられており、該陽極酸化皮膜の厚さが高誘電酸化皮膜と陽極酸化皮膜との合計厚さの10～90%の範囲にあることを特徴とするアルミニウム電解コンデンサの電極。

アルミニウム電解コンデンサの電極は、化学的
或いは電気化学的エッチングによりアルミニウム
箔表面に複雑なエッチビット構造を効率良く形成
させた後、陽極酸化(化成)によりその表面に
 Al_2O_3 からなる誘電酸化皮膜を形成させるこ
とにより、製造されている。

② エッチングしたアルミニウム箔を Ti および
 Ta の少なくとも一種を含むアルコキシドの有機
溶剤溶液により濡らし、200～400℃で乾燥
し、次いで500～650℃で焼成した後、陽極
酸化することを特徴とするアルミニウム電解コン
デンサの電極の製造方法。

しかしながら、 Al_2O_3 は、耐電圧が約15
 μV と優秀な絶縁体ではあるものの、比誘電率
が約8～10と比較的低いために、 Al_2O_3 か
らなる皮膜の形成では、静電容量の増大には、限
界がある。従って、エッチドアルミニウム箔の表
面に、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、
 $BaTiO_3$ などの高誘電性膜を形成する技術が

種々提案されている。

例えば、特開昭63-306614号公報には、アルミニウム箔の表面にTiをイオンブレーティングした後、陽極酸化して、Al-Ti混在酸化物の誘電酸化皮膜を形成する方法が開示されている。また、特開昭63-304613号公報には、アルミニウム箔の表面にBaTiO₃を溶射した後、陽極酸化して、複合誘電酸化皮膜を形成する方法が開示されている。しかしながら、これらの方法では、複雑なエッチピット構造のアルミニウム箔のピット内部に至るまで高誘電酸化皮膜を均一に形成することは、出来ない。

特開昭60-60709号公報には、陽極酸化したアルミニウム箔にチタンエトキシドの様な金属アルコキシドの有機溶剤溶液を浸漬塗布し、加熱処理して、複合誘電酸化皮膜を形成する方法が開示されている。また、特開昭55-69291号公報には、アルミニウム箔にチタンブトキシド

浸漬塗布し、アルコキシドを加水分解し、次いで陽極酸化処理を行なうに際し、加熱を一段階で行なうのではなく、特定条件下に二段階で行なう場合には、高密度で欠陥の少ない複層の金属酸化物層が形成されることを見出した。

すなわち、本発明は、下記のアルミニウム電解コンデンサの電極およびその製造方法を提供するものである：

- ①エッチングしたアルミニウム箔の表面にTiO₂およびTa₂O₅から選ばれた少なくとも一種の酸化物からなる耐電圧性に優れた高誘電酸化皮膜が陽極酸化皮膜(Al₂O₃層)を介して設けられており、該陽極酸化皮膜の厚さが高誘電酸化皮膜と陽極酸化皮膜との合計厚さの10～90%の範囲にあることを特徴とするアルミニウム電解コンデンサの電極。
- ②エッチングしたアルミニウム箔をTiおよびTaの少なくとも一種を含むアルコキシドの有機

の様な金属アルコキシドの有機溶剤溶液を浸漬塗布し、これを水中で煮沸することにより、金属アルコキシドを加水分解させ、加熱後、陽極酸化して、TiO₂層を形成させる方法が開示されている。さらに、特開平2-65219号公報には、エッチングしたアルミニウム箔にジメチルアンモニウムチタネート水溶液を浸漬塗布し、加熱後、陽極酸化して、TiO₂層を形成させる方法が開示されている。しかしながら、これらの方法では、いずれもアルミニウム箔上に高密度で欠陥の少ないTiO₂層を形成させることが難しいので、耐電圧性の全てもしくは殆どをAl₂O₃層に依存することになり、結局静電容量の増大はあまり期待できない。

問題点を解決するための手段

本発明者は、上記の如き技術の現状に鑑みて種々研究を重ねた結果、エッチングしたアルミニウム箔に特定金属のアルコキシドの有機溶剤溶液を

溶剤溶液により濡らし、200～400℃で乾燥し、500～650℃で焼成した後、陽極酸化することを特徴とするアルミニウム電解コンデンサの電極の製造方法。

本発明で使用するアルミニウム箔は、純度の99.9～99.99%の範囲内にあることが好ましい。

本発明方法は、通常以下の様にして実施される。まず、アルミニウム箔を電解エッチングする。エッチングは、常法に従って、HCl系、NaCl系などのエッチング液を使用して行なえば良く、エッチング条件などは、特に限定されない。

次いで、エッチングを終えたアルミニウム箔の表面には、金属アルコキシドの有機溶剤溶液が塗布乃至付与される。金属アルコキシドとしては、
 $Ti(i-OC_3H_7)_4$ 、
 $Ti(n-OC_4H_9)_4$ 、
 $Ta(i-OC_3H_7)_5$ 、

Ta (OC_2H_5), などが例示される。また、有機溶剤としては、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノールなどのアルコール類；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；ナフサなどが例示される。有機溶剤溶液中の金属アルコキシドの濃度は、通常0.02~1M程度であり、より好ましくは、0.1~0.5M程度である。また、有機溶剤溶液には、加水分解のために、金属アルコキシドに対し、水2倍当量程度を加えておく。また、アセチルアセトン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどの加水分解を遅らせる有機物を添加しても良い。エッチングされたアルミニウム箔表面に対する金属アルコキシドの有機溶剤溶液の付与は、浸漬法、スピンコート法、スプレーコート法などの任意の方法で行なうことができる。有機溶剤溶液の付与に際しては、加水分解を防止するために、雰囲気湿度を40%以下に保持し、且つ温度を25℃以下に

次いで、上記の様にして乾燥されたアルミニウム箔を500~650℃程度で10~120分間程度焼成することにより、 Al_2O_3 と同程度の優れた耐電圧性（約25Å/V乃至約12Å/V程度）を有する高誘電酸化皮膜を形成することができる。焼成により形成されるアルミニウム箔上に形成される皮膜は、高密度であり、ピットの内部にいたるまで均一にコートする欠陥の非常に少ない高誘電酸化皮膜である。チタンアルコキシドを使用する場合に形成される高誘電酸化皮膜は、アナターゼ型 TiO_2 からなっている。焼成温度が500~500℃未満の場合には、結晶化が十分でなく、低密度の酸化皮膜が形成され、耐電圧性を有する高誘電酸化皮膜は得られない。また、前記の乾燥を200℃未満で行ない、次いで焼成を500~650℃の範囲で行なう場合には、 TiO_2 および/または Ta_2O_5 層が大きな熱収縮応力を受けるので、欠陥の多い酸化皮膜が形

維持することが望ましい。

次いで、表面に金属アルコキシドの有機溶剤溶液を付与されたアルミニウム箔は、そのまま或いは室温乾燥後に通常200~400℃で1~120分間程度乾燥処理される。この乾燥段階で、有機溶剤が完全に分解除去され、且つ金属アルコキシドが部分的に加水分解されて、その有機物成分の脱離が促進される。乾燥温度が200℃未満の場合には、有機物の除去が十分に行なわれないので、次の焼成時に酸化物層に欠陥を発生させる原因となる。一方、乾燥温度が400℃を上回る場合には、金属アルコキシド塗布層の急速な収縮により、欠陥を生ずる場合があり、また、熱エネルギーの損失が大きくなるので、不利である。 TiO_2 および/または Ta_2O_5 層の厚さを必要に応じて増大させるためには、アルミニウム箔に対する金属アルコキシド有機溶剤溶液の付与および乾燥を必要回数だけ繰返して行えば良い。

成され、やはり耐電圧性を有する高誘電酸化皮膜は得られない。さらに、焼成温度が650℃を上回る場合には、変形が起こり始めるので、好ましくない。

次いで、上記の様にして TiO_2 および/または Ta_2O_5 皮膜を形成されたアルミニウム箔は、陽極酸化（化成）処理される。陽極酸化時の電解液の組成、電解条件などは、常法におけるものと同様で良い。この化成処理により、アルミニウムと TiO_2 および/または Ta_2O_5 皮膜との間には、陽極酸化皮膜（ Al_2O_3 層）が形成される。化成に際しては、電解液は、アルミニウム箔には直接接触していないものと考えられるが、 TiO_2 および/または Ta_2O_5 皮膜内を拡散する酸素が Al_2O_3 層の形成に寄与して、化成が可能となるものと推測される。本発明の電解コンデンサの電極における Al_2O_3 層は、使用電圧に応じて、高誘電酸化皮膜の電圧不足分を補う

機能を発揮し、また、高誘電酸化皮膜内の欠陥をさらに減少させる。すなわち、化成による体積膨脹により、内壁の皮膜はピットの中心方向へと押し込められ、残存する亀裂などの欠陥が修復される。

本発明の電解コンデンサの電極における Al_2O_3 層の厚さは、 TiO_2 および/または Ta_2O_5 層と Al_2O_3 層との合計厚さの 10～90% 程度、より好ましくは 10～70% 程度、特に好ましくは 10～50% 程度とする。

静電容量は、高誘電酸化皮膜と陽極酸化皮膜との合成容量と見なすことができるので、電極の表面積を S 、高誘電酸化皮膜の厚さおよび比誘電率をそれぞれ d_H および ϵ_H とし、陽極酸化皮膜の厚さおよび比誘電率をそれぞれ d_L および ϵ_L とすると、静電容量 C は、下式により表わされる。

$$C = S / (d_H / \epsilon_H + d_L / \epsilon_L)$$

ここで、 S 、 $d_H + d_L$ 、 ϵ_H および ϵ_L

される。

(1) 金属アルコキシド法により形成された薄膜を特定条件下に 2 段階で加熱処理するので、複雑なエッチピット構造を有するアルミニウム箔表面に高密度で、欠陥の少ない高誘電率酸化皮膜を均一に形成することが出来る。

(2) 金属アルコキシド法により形成された薄膜を乾燥後、500～650℃という高温で焼成するので、アルミナと同程度の優れた耐電圧性を有する高誘電酸化皮膜が得られる。

(3) 焼成後に行なう陽極酸化処理により、高誘電酸化皮膜の欠陥が修復される。

(4) 陽極酸化皮膜の厚さを小さくすることができるので、静電容量を顕著に増大させることができる。

(5) 陽極酸化皮膜の厚さを調整することにより、各種の用途に応じて広範囲の使用電圧に対応することができる。

($\epsilon_H > \epsilon_L$) を一定とすると、静電容量 C は、 d_H および d_L 、特に d_L を小さくする程、即ち、 $d_L / (d_H + d_L)$ 値を小さくする程、増大することが明らかである。また、上記の式から、本発明によれば、低圧から高圧にいたる使用電圧に応じて適切な $d_L / (d_H + d_L)$ 値を選択することにより、静電容量を任意に増大することができることが明らかである。高誘電酸化皮膜と陽極酸化皮膜との合計厚さ ($d_H + d_L$) に占める陽極酸化皮膜 (d_L) の割合が、10% 未満の場合には、使用電圧を制御し得る範囲が狭くなり、また高誘電酸化皮膜を修復する効果が失われる。一方、この割合が、90% を上回る場合には、比誘電率の低い Al_2O_3 層が酸化皮膜の殆どを占めることになり、従来のアルミニウム電解コンデンサと大差のないものとなる。

発 明 の 効 果

本発明によれば、下記の様な顕著な効果が達成

実 施 例

以下に実施例および比較例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にする。

実施例 1

厚さ 100 μm の 99.99% Al 箔を塩酸水溶液中で電解エッチングして粗面化した後、下記の組成 (モル比) の溶液に 3 秒間浸漬した。その際の湿度は、40% 以下とした。

$Ti(n-OC_4H_9)_4$	0.15
$CH_3COCH_2COCH_3$	0.45
C_2H_5OH	18
H_2O	0.3

浸漬処理後の Al 箔を自然乾燥させた後、空气中 300℃ で 1 時間乾燥して、溶媒を完全に除去した。

上記の溶液浸漬および乾燥をさらに 3 回繰返して、 Al 箔上に厚さ 0.15 μm の TiO_2 層を形成した後、所定の温度で 1 時間焼成した。

次いで、5%硼酸水溶液中で150Vの陽極酸化を行ない、Al箔とTiO₂層との間にAl₂O₃層を形成させた。

第1表に焼成温度と焼成製品の特性との関係を示す。

第 1 表

焼成温度 (℃)	$d_L / d_H + d_L$ (%)	TiO ₂ 層の耐電圧 (Å/V)
500	3.5	1.6
600	2.5	1.2
650	2.3	1.2
300	5.0	4.3
400	4.4	2.6
-	10.0	-

注1) d_H および d_L は、それぞれ試料断面の透過電子顕微鏡写真から測定した誘電酸化皮膜および陽極酸化皮膜の厚さ(μm)を示す。

実施例 2

TiO₂層形成後のAl箔の化成を300Vで行なう以外は実施例1と同様にして、Al箔の処理を行なった。

結果を第2表に示す。

第 2 表

焼成温度 (℃)	静電容量 (μF/5d)	漏洩電流 (A/5d)	$d_L / d_H + d_L$ (%)
500	6.29	0.03	6.5
600	6.51	0.04	6.4
650	6.85	0.04	6.1
300	5.24	0.02	7.1
400	5.54	0.03	7.0
-	4.38	0.01	10.0

実施例 3

下記組成(モル比)の浸漬液を使用してAl箔上に厚さ0.25μmのTiO₂層を形成させる

す。

注2) TiO₂層の耐電圧は、陽極酸化皮膜の耐電圧を13Å/Vとして、 d_L および d_H から算出した。

また、陽極酸化後のAl箔の断面を透過電子顕微鏡により観察したところ、500~650℃で焼成したものは、いずれも十分な厚さの欠陥の少ないTiO₂層の耐電圧層を有し、このTiO₂層とAlとの間に比較的薄いAl₂O₃層が形成されていた。これに対し、300~400℃で焼成したものでは、TiO₂層とAlとの間に、TiO₂層を形成しない場合と同程度の厚いAl₂O₃層が形成されていることが判明した。

さらに、X線回折の結果、500~650℃で焼成した場合には、アナターゼ型TiO₂が形成され、300~400℃で焼成した場合には、無定型のTiO₂が形成されていることが確認された。

とともに、化成を300Vで行なう以外は実施例1と同様にして、Al箔の処理を行なった。

Ti(n-OC ₄ H ₉) ₄	0.15
CH ₃ COCH ₂ COCH ₃	0.45
C ₂ H ₅ OH	9
H ₂ O	0.3

結果を第3表に示す。

第 3 表

焼成温度 (℃)	静電容量 (μF/5d)	漏洩電流 (A/5d)	$d_L / d_H + d_L$ (%)
500	8.07	0.04	4.2
600	8.63	0.05	3.7
650	8.95	0.05	3.6
300	5.76	0.03	5.8
400	6.21	0.04	5.4
-	4.38	0.01	10.0

実施例 4

浸漬液の成分としてTi($n\text{-OC}_4\text{H}_9$)₄に代えてTa(OC_2H_5)₅を使用する以外は実施例1と同様にして、Al箔の処理を行なった。

結果を第4表に示す。

第 4 表

焼成温度 (℃)	静電容量 ($\mu\text{F}/5\text{d}$)	漏洩電流 ($\text{A}/5\text{d}$)	$d_L / d_H + d_L$ (%)
500	15.3	0.02	32
600	18.6	0.02	23
650	17.9	0.02	23
800	10.0	0.01	51
400	10.5	0.01	49
-	9.7	0.01	100

(以上)

代理人 弁理士 三 枝 英 二

